

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-195877
(43)Date of publication of application : 04. 10. 1985

(51)Int. CI. H01M 6/18
H01M 4/06
H01M 4/62

(21)Application number : 59-050404 (71)Applicant : NEC CORP
(22)Date of filing : 16. 03. 1984 (72)Inventor : OI MASASHI

(54) POSITIVE ELECTRODE FOR CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a positive electrode for cell capable of being used at a high temperature and stored in a high temperature by forming an ion conductive solid component with a polymer compound using an electrolyte, an organic polymer compound, and siloxane as a principal chain or a main constituent.

CONSTITUTION: Polydimethyl siloxane which has hydroxyl group as an end groups and the molecular weight of about 2,000 is processed with dehydration treatment in a vacuum heating/drying unit and is used for a polymer compound. Lithium perchlorate used as an electrolyte is added to acetone and stirred and dissolved, then polyvinylidene fluoride which is an organic polymer compound is added to it and is stirred and dissolved while being heated. Polydimethyl siloxane is added to this solution and is thoroughly mixed while being heated. Manganese dioxide used as a positive electrode active material and acethylene black used as a conductive agent are added to this solution and is further stirred and mixed while being heated to gasify acetone and obtain a mixture. After acetone is completely removed from this mixture, this mixture is crushed into powder, then the powder of this mixture is put into a molding pattern and is pressed and molded to obtain a disk-like positive electrode 1A.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application]

other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 昭60-195877

⑫ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)10月4日

H 01 M 6/18
4/06
4/62

7239-5H

7239-5H

2117-5H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 電池用正極体

⑮ 特 願 昭59-50404

⑯ 出 願 昭59(1984)3月16日

⑰ 発 明 者 大 井 正 史 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑱ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

明 細 書

1. 発明の名称

電池用正極体

2. 特許請求の範囲

イオン導電性固形体組成物を含有する電池用正極体において、前記イオン導電性固形体組成物が電解質、有機高分子化合物、およびシロキサンを主成分あるいは主成分とする高分子化合物からなることを特徴とする電池用正極体。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は電池用正極体に関し、とくに高分子の本来具有する易加工性および結着性などの優れた機械的性質と高いイオン導電性を併有するイオン導電性固形体組成物を含有する電池用正極体に関する。

(従来技術)

一般に、電池用正極体(以下、正極体と称す)は、正極活性物質、導電剤、結着剤およびイオン導電性材料からなる。従来、イオン導電性材料としては、いわゆる湿式電池と称される電池では、電解液を水または有機溶媒に溶解した電解質溶液が、また固体電池と称される電池では固体電解質が用いられている。

上述の電解質溶液は高いイオン導電性を有するところから種々の電池に使用されているが、材料に水または有機溶媒などの液体を用いているため、電池外部への漏液という問題が常に存在し、この漏液により電池の性能劣化や周辺部品の損傷を引き起こす場合がある。したがって、この電解質溶液を含む正極体を用いた電池は高い信頼性に欠けるという欠点があった。

一方、固体電解質は、固体であるために本質的に高信頼性の長寿命な電池に適用でき、かつ部品の小形化および薄形化に適したイオン導電性材料である。これらの固体電解質としては、ペーパ・アルミナ(β - Al_2O_3)、ヨウ化リチウム・アルミ

特開 60-195877 (2)

ナ ($\text{LiI}-\text{Ag}_2\text{O}$), ヨウ化銀ルビウム ($\text{Rb}-\text{AgI}$), 窒化リチウム (Li_3N), ヨウ化リチウム (LiI) など種々の材料が開発されている。しかし、現状では室温におけるイオン導電率が低かったり、安定性が悪いなどの特性面での欠点のうえに、材料が脆固であったり、機械的な加工性が悪いなどの種々の欠点を有する。したがって、このような固体電解質を用いた電池は特殊な用途にしか用いられておらず、広く実用化されるまでには至っていない。また、同様の理由で固体電解質を含有する正極体もほとんど実用化されていない。

これに対して、発明者は特願 58-093563 号明細書にてイオン導電性固形体組成物が正極体のイオン導電性材料として適していることを見出した。このポリ弗化ビニリデン、ガンマ-ブチロラクトン、および過塩素酸リチウムからなるイオン導電性固形体組成物は、固形体（使用条件下で見掛け上固体状態である物質）として高いイオン導電率を有し、かつポリ弗化ビニリデンの良好な耐薬性や品加工性を併有するものである。これを

従来のイオン導電性材料の代りとして用いることにより、固形体の電池に好適な正極体が得られた。

しかし、この正極体はガンマ-ブチロラクトンの沸点がそれほど高くないこともあり、高圧使用や高圧中放置などの条件下において正極体中からガンマ-ブチロラクトンが徐々に気化し、これに伴ってイオン導電性が劣化してしまうという欠点があった。このことは、電池特性の経時劣化を顕著にし、特に長寿命、長期信頼性に影響を有する固形電池においては大きな問題となる。

(発明の目的)

本発明の目的はかかる従来の欠点を改修した電池用正極体を提供することにある。

(発明の構成)

本発明によれば、イオン導電性固形体組成物を含有する電池用正極体において、上記イオン導電性固形体組成物が電解質、有機高分子化合物、およびシロキサンを主成分あるいは主成分とする高分子化合物からなることを特徴とする電池用正極体が得られる。

本発明のもっとも特徴とするところは、従来のイオン導電性固形体組成物中の有機溶媒の代りに、シロキサン $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{R} \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right\}_n$ を主成分あるいは主成分とする高分子化合物を用いたことにある。ここで、RおよびR'は、アルキル基、アルコキシ基、またはベンジル基やフェニル基などの芳香族誘導体などである。

この高分子化合物の代表的なものにシリコーンオイルやシリコーンワニスなどのシリコーン化合物があるが、これらは耐熱性、耐薬品性、熱稳定性などに優れるものとして知られている。これらの高分子化合物は一般的に蒸気圧がほとんどなく、有機溶媒のように容易に気化することがない。したがって、これを正極体に適用することにより耐熱性があり高信頼性の正極体が得られる。

以下、本発明を実施例にて説明する。

(実施例 1)

本実施例では高分子化合物に末梢基が水酸基で分子量が約 2000 であるポリジメチルシロキサンを真空加熱乾燥機内で温度約 190℃、真空度 10^{-3}

torr 以下で 20 時間脱水処理を施して用いた。

アセトン 100cc に電解質である過塩素酸リチウム 0.5gr を入れ攪拌溶解させた。これに有機高分子化合物のポリ弗化ビニリデン 8.0gr を入れ、温度 40℃ で加熱しながら攪拌して溶解させた。この溶液に上記のポリジメチルシロキサン 8.0cc を添加し温度 40℃ で加熱しながら十分に混合した。この溶液に正極活物質である二酸化マンガン 2.5gr と導電剤のアセチレンブラック 1.0gr を入れ、さらに温度 40℃ で加熱しながらロータリーエボレータで攪拌混合をしつつアセトンを気化させ混合物を得た。この混合物を真空加熱乾燥機内で真空度 10^{-1} torr 以下、温度 120℃ で 2 時間乾燥させアセトンを完全に除去した。次に、この混合物を粉砕し粉末状態にした後、この混合物の粉末 1.0gr を成膜金型に入れ圧力 2000Kg/cm² で加圧成型し、厚さ 1.3mm、直径 18mm の円板状の正極体 1A を得た。この正極体 1A は耐熱性が強く取り扱い中での破損が全くなかった。次に陽極 2 は、ポリ弗化ビニリデン、ガンマ-

特開昭60-195877(3)

ブチロラクトンおよび過塩素酸リチウムからなるイオン導電性固形体組成物を用い、各々の組成比が重量比で20:4:1になるようにして直径20mm、厚さ0.1mmの厚膜を作製して準備した。

負極体2は厚さ0.6mmのリチウムシートを直径17mmに打ち抜いて準備した。

次に、正極体1A、隔膜2、負極体3を第1図のように外装ケース4、5および絶縁リング6の中に積層したのち、かしめて密封しコイン型の電池を作製した。この電池に100Rrの負荷抵抗を接続して放電特性を測定した。第2図のAにその結果を示す。

(実施例2)

本実施例では分子量が約1200で40重量%のエチレンオキサイドを含有するジメチルシロキサン $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\}$ とエチレンオキサイド $\left\{ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right\}$ の共重合体を高分子化合物として用い、実施例1に準じた材料と製造方法により同形状の正極体1Bを作製した。

この正極体1Bと実施例1で作製した正極体1A

および従来手段によるガンマブチロラクトンを用いた正極体1Cの3種類の正極体を温度80℃で20日間放置した。放置前後の各正極体の重量変化を調べたところ、本発明による高分子化合物を用いた正極体はほとんど重量減少がなかったのに対し、従来手段による正極体はガンマブチロラクトンの炭化により約30%の重量減少があった。

次に、高温放電後の各正極体を用い実施例1に準じてコイン型電池を作製し、100KΩの負荷抵抗で放電特性を測定した。その結果を第2図のB、C、Dに示す。表2図のB、Cは本発明によるものであり、各々高分子化合物にポリジメチルシロキサン、ジメチルシロキサンとエチレンオキサイドの共重合体を用いたものである。第2図のCは従来手段により、有機溶媒にガンマブチロラクトンを用いたものである。

本発明による正極体の方が従来手段によるものよりも放電電流量にして40%以上も多く、また第2図のAとBの特性を比較してもほとんど差がなく高温放電後の特性劣化がほとんどなかった。

本実施例1、2では、電池作製までの全ての工程はアルゴン不活性ガス雰囲気中でなされた。

(効果)

以上、本発明によれば次の効果がある。

- (1) 高温使用、高温中保存の可能な電池用正極体を得られる。
- (2) 使用温度範囲が広く長寿命、長期信頼性の固形体電池が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本実施例において作製したコイン型電池の断面図。第2図は本発明および従来手段による正極体を用いた電池の放電特性図。

1A、1B、1C……正極体、2……隔膜、3……負極体、4および5……外装ケース、6……絶縁リング、A……本発明による高分子化合物にポリジメチルシロキサンを用いたもの、B……高分子化合物にポリジメチルシロキサンを用いた高温保存後のもの、C……高分子化合物にジメチルシロキサンとエチレンオキサイドの共重合体を用い

高温保存後のもの、D……従来手段によるガンマブチロラクトンを用いた高温保存後のもの。

代理人 弁理士 内 原 哲



特開昭60-195877(4)

